

Helsinki 5.3.2003

10/500738  
10 R... PCT/PTC 06 JUL 2004  
PCT/FI 03/00051

REC'D 08 APR 2003

WIPO PCT

ETUOIKEUSTODISTUS  
PRIORITY DOCUMENT



Hakija  
Applicant

Rinheat Oy  
Espoo

10 R...

Patenttihakemus nro  
Patent application no

20020123

Tekemispäivä  
Filing date

23.01.2002

Kansainvälinen luokka  
International class

D21C

Keksinnön nimitys  
Title of invention

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

"Menetelmä mekaanisesti kuidutetun massan valkaisuiseksi"

Täten todistetaan, että oheiset asiakirjat ovat tarkkoja jäljennöksiä Patentti- ja rekisterihallitukselle alkuaan annetuista selityksestä, patenttivaatimuksista, tiivistelmästä ja piirustuksista.

This is to certify that the annexed documents are true copies of the description, claims, abstract and drawings originally filed with the Finnish Patent Office.

*Marketta Tehikoski*

Marketta Tehikoski  
Apulaistarkastaja

Maksu 50 €  
Fee 50 EUR

Maksu perustuu kauppa- ja teollisuusministeriön antamaan asetukseen 1027/2001 Patentti- ja rekisterihallituksen maksullisista suoritteista muutoksineen.

The fee is based on the Decree with amendments of the Ministry of Trade and Industry No. 1027/2001 concerning the chargeable services of the National Board of Patents and Registration of Finland.

Osoite:	Arkadiankatu 6 A	Puhelin:	09 6939 500	Telefax:	09 6939 5328
	P.O.Box 1160	Telephone:	+ 358 9 6939 500	Telefax:	+ 358 9 6939 5328
	FIN-00101 Helsinki, FINLAND				

## Menetelmä mekaanisesti kuidutetun massan valkaisemiseksi – Förfarande för blekning av en mekaniskt defibrerad massa

Tämä keksintö kohdistuu mekaanisesti kuidutetun massan valkaisumenetelmään ja erityisesti menetelmään mekaanisesti kuidutetun massan valkaisemiseksi peroksidilla alkalisessa eli emäksisessä miljöössä ja valkaistun massan pesemiseksi sekä kemikaalien ottamiseksi talteen valkaisun jäteliemestä sitä väkevöimällä, polttamalla väkevöity liuos sekä liuottamalla poltosta syntynyt tuhka veteen.

Puusta voidaan valmistaa kuituja paperin valmistukseen kemiallisesti tai mekaanisesti. Kemiallisissa menetelmissä puun kuituja yhdessä pitävä ligniini liuotetaan kemiallisella käsittelyllä korkeassa lämpötilassa ja paineessa. Kemikaaliliuos voi olla joko hapan tai emäksinen. Nykyisin käytetään yleisesti emäksistä ns. sulfaattikeittoa, jossa vaikuttavina kemikaaleina ovat NaOH ja Na<sub>2</sub>S. Kuitusaanto ennen valkaisua on noin 50 %. Kuidun pesusta saadaan liuennut puuaines ja keittokemikaalit talteen liuoksena, jonka kokonaiskuiva-ainepitoisuus on yli 10 % ja loput vettä. Tämä jäteliemi väkevöidään haihduttamalla ja poltetaan soodakattilassa. Puusta liunneen orgaanisen aineksen lämpösisältö otetaan talteen korkeapainehöyrynä, josta tuotetaan tavallisesti turbogeneraattorilla sähköä ja matalapaineisempaa prosessihöyryä. Kemikaalit muodostavat soodakattilan pohjalle sulan, joka liuotetaan veteen ja muunnetaan tunnetulla kaustisointiprosessilla uudelleen käyttöön sopivaksi.

Sulfaattisellun kannattava valmistus edellyttää edellä kuvattua jäteliemen polttoa ja kemikaalien talteenottoa kaustisoimalla, jonka edellyttämät laiteinvestoinnit ovat hyvin korkeat

Mekaanisissa kuidutusprosesseissa, saanto on 90 – 97 % puusta laskettuna. Termomekaaninen kuidutus eli ns. TMP-prosessi on usein integroitu paperitehtaaseen. Jäteveden kemiallinen hapenkulutus eli COD on 50 – 80 kg /tonni tuotettua kuitua. Tämä jätevesi johdetaan biologiseen puhdistukseen yhdessä paperitehtaan muiden jätevesien kanssa.

Kemihierre- eli CTMP-laitokset eivät yhtä usein ole osana paperitehdasta, vaan yleensä tuotettu massa valkaistaan, kuivataan ja kuljetetaan muualla käytettäväksi. Jäteveden kemiallinen hapenkulutus on jopa kaksinkertainen verrattuna tavalliseen mekaanisesti kuidutettuun massaan eli jäteveden puhdistus biologisessa puhdistamossa on kustannuksiltaan myös noin kaksinkertainen. Lisäksi käytettyjä kemikaaleja ei saada talteen vaan ne joutuvat vastaanottavaan vesistöön, mikä ympäristön kannalta on haitallista.

10 CTMP-prosessi tuottaa korkealla saannolla kuitua, jolla voidaan korvata eräissä käyttösovellutuksissa sulfaattisellu. Lisäksi kuitusaanto on selvästi korkeampi ja pääomakustannukset tuotantokapasiteettiin nähden huomattavasti alhaisemmat kuin sulfaattiprosessissa.

15 CTMP-tuotantolaitoksessa hake impregnoidaan  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -liuoksella. Kemikaalin kulutus on normaalisti noin 20 kg / tonni massaa. Hiertämisen jälkeen massa valkaistaan käyttäen noin 20 kg  $\text{H}_2\text{O}_2$ /tonni massaa ja lisäksi sama määrä NaOH.

20 Mikäli valkaistua kemihierrettä tuottaville tehtaille olisi sopiva sulfaattitalteenotto-prosessin kaltainen menetelmä käytettävissä, voitaisiin CTMP-tehtaan kokonaiskilpailukykyä parantaa ja sen aiheuttamaa ympäristökuormitusta vähentää.

25 Ensimmäiset askeleet tähän suuntaan on jo toteutettu tehdasmittakaavassa Kanadas- sa sijaitsevassa tehtaassa, jossa valmistetaan haavasta valkaistua kemihierrettä. Tuote kuivataan ja myydään.

30 Tässä tehtaassa impregnointi suoritetaan natriumsulfiittiliuoksella ja valkaisu alkalisella peroksidilla. Molemmista vaiheista talteen otetut jäteliemet väkevöidään haihduttamalla ja saatu konsentraatti poltetaan soodakattilassa, jossa liennut orgaaninen aines palaa hiilidioksidiksi ja käytetyt natrium- ja rikkikemikaalit pelkistyvät

$\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{CO}_3$ -sulaksi. Tässä tunnetussa prosessissa sula jäähdytetään ja varastoidaan mahdollista tulevaa käyttöä varten. Varastoinnin pitää tapahtua kuivissa olosuhteissa, koska molemmat yhdisteet ovat vesiliukoisia.

- 5 Julkaisussa Appita, Vol. 33, nro 6, ss. 447-453 kuvataan teollisessa käytössä olevaa Sonoco-prosessia. Valmistettava kuitu on ns. NSSC-massaa, joka valmistetaan imeyttämällä hakkeeseen jatkuvatoimisessa keittimessä  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -liuosta korotetussa paineessa ja lämpötilassa. Keiton jälkeen kuidutus suoritetaan jauhimessa. Kuitusaanto puusta on noin 80 %. Käytetty vaikuttava kemikaali on sama kuin CTMP-
- 10 prosessissa.. Kemikaalien talteenotto on julkaisun mukaan toteutettu lisäämällä haihdutukseen ennen loppuväkevointiä aluminiumhydroksidia. Vahvaliemeen lisätään vielä kierrätettävää natriumaluminaattia ja tämä seos pelletoidaan. Pelletit poltetaan vastavirtaperiaatteella toimivassa pyörivässä uunissa, jonka loppulämpötila on yli  $900^\circ\text{C}$ . Pellettien sisällä vallitsevat pelkistävät olosuhteet ja jäteliemen rikki
- 15 pelkistyy sulfidiksi ja samanaikaisesti natrium ja aluminium muodostavat stabiilin, korkealla ( $1600^\circ\text{C}$ ) sulavan natriumaluminaatin. Rikki vapautuu pellettistä  $\text{H}_2\text{Snä}$  ja hapettuu välittömästi  $\text{SO}_2$ ksi. Osa poltetuista pelleteistä murskataan ja kierrätetään väkevän jäteliemen pelletointiin. Loppuosa aluminaattipelleteistä liuotetaan. Natriumaluminaatti on vesiliukoinen ja muodostaa vahvasti alkalisen liuoksen. Savukaasujen  $\text{SO}_2$  absorboidaan tähän liuokseen, jolloin muodostuu  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ a ja aluminiumhydroksidi saostuu.
- 20

$\text{Na}_2\text{SO}_3$  käytetään uudelleen imeytykseen ja aluminiumhydroksidi lisätään jäteliemen haihdutukseen.

25

Yleisesti CTMP-massan valmistuksen on kirjallisuudessa todettu edellyttävän ligniinin sulfonoitumista impregnoinnissa eli sulfiitin käyttöä ja massa valkaistaan yleisesti peroksidilla, joka vaatii alkaliset olosuhteet. Yleensä pH:n säätöön käytetään  $\text{NaOH}$ a. Puusta liuenneen orgaanisen aineksen lämpösisällön talteenotto vaatii

30 niin korkean lämpötilan, että käytetyt kemikaalit sulavat tässä lämpötilassa. Läm-

mön ja kemikaalien tehokas talteenotto tällaisesta sulasta on erityisen vaativaa ja edellyttää korkeita laiteinvestointeja. Näin ollen olisi erittäin toivottavaa, että voitaisiin kehittää valkaisu- ja mielellään myös siihen liittyvä kuidutusmenetelmä, joissa voitaisiin käyttää sellaisia kemikaaleja, jotka eivät sulaisi valkaisusta ja edullisesti myös kuidutuksesta saatuja väkeviä jäteliemiä poltettaessa lämmön ja kemikaalien ottamiseksi niistä talteen.

Esillä olevan keksinnön tarkoituksena on aikaansaada tällainen menetelmä ja esillä olevan keksinnön pääasialliset tunnusmerkit on esitetty oheisissa patenttivaatimuksissa ja erityisesti patenttivaatimuksessa 1. Muissa patenttivaatimuksessa on esitetty keksinnön suosittuja suoritusmuotoja esimerkkeinä siitä miten keksintöä voidaan soveltaa. Keksintö ei kuitenkaan ole rajoitettu näihin esimerkkitapauksiin.

Natriumaluminaatti on erittäin alkalinen, joten sillä voidaan korvata NaOH kuidutetun massan peroksidivalkaisussa. Natriumaluminaatin sulamispiste on samalla niin korkea ettei se sula valkaisusta saatujen väkevöityjen jätevesien poltossa lämmön ja kemikaalien talteenotossa, vaan muodostaa tuhkaa, joka on helposti liuotettavissa veteen kierrätystä varten.

Koska valkaisun alkalinen miljöö keksinnön mukaan aikaansaadaan lisäämällä peroksidilla valkaistavaan massa NaOH:n sijasta natriumaluminaattia, joka on voimakkaasti alkalinen, on erityisen edullista impregnoida mekaanisesti kuidutettava hake natriumaluminaatin vesiliuoksella, joka mekaanisen kuidutuksen jälkeen johdetaan valkaisuun yhdessä valkaistavan massan kanssa. Natriumaluminaatilla impregnoitu ja kuidutettu massa on nimittäin selvästi lujempaa kuin sulfonoitu ja kuidutettu massa. Erityisen edullisesti mekaanisesti kuidutettavan hakkeen impregnointiin käytetään ainakin osaksi väkevöidyn jäteliemen poltosta ja tuhkan liuotuksesta peräisin olevaa natriumaluminaattia.

Keksinnön eräässä suositussa suoritusmuodossa valkaisu suoritetaan lämpötilassa, joka on noin 20-150°C, erityisen edullisesti 50-100°C ja pH-arvossa, joka on noin 9,5-12,5, erityisen edullisesti 10-12.

- 5 Valkaisun ja edullisesti kuidutuksen väkevöityjä jätevesiä voidaan polttaa hyvin korkeassa noin 500-1100°C:n lämpötilassa ilman, että valkaisuun tai impregnointiin käytetyt kemikaalit, so. natriumaluminaatti muodostaisi sulan.
- Ennen polttoa on edullista väkevöidä valkaisusta ja mahdollisesti kuidutuksesta saatut natriumaluminaattipitoiset jäteliemet ainakin noin 30 %n ja edullisesti jopa 35-  
 10 45 %n kuiva-ainepitoisuuteen. Väkevöidyn jäteliemen kuivaus suoritetaan edullisesti väkevöidyn ja kuivatun jäteliemen poltosta saaduilla kuumilla savukaasuilla, esim. suihkukuivaimessa.

- Mikäli jäteliemi sisältää rikkiyhdisteitä, voidaan ne poltossa tunnetulla tavalla sitoa  
 15  $\text{CaSO}_4$ :ksi lisäämällä poltettavaan jäteliemeen sopivaa kalkkiyhdistettä, esim. kalkkikivijauhetta.

- Alan ammattimiehelle on selvää, että keksinnön mukaisessa menetelmässä voidaan käyttää natriumaluminaatin ohella tai sen lisäksi myös jotakin muuta alkalimetallialuminaattia. Natriumaluminaatti on kuitenkin hinnaltaan edullinen ja helposti saatavissa oleva kemikaali, jota yleisesti käytetään mm. raakaveden ja jäteveden puhdistuksessa. Itse asiassa on selvää, että alkalimetallialuminaatinkin sijasta tai sen ohella voidaan käyttää jotakin muuta riittävän emäksistä ja riittävän korkean sulamispisteen omaavaa kemikaalia, kuten esim. titanaatteja tai ferriittejä.

- 25 Keksinnön mukaista valkaisua edeltävä mekaaninen kuidutus voidaan suorittaa termo- tai kemihierätyksenä yhdessä tai useammassa vaiheessa sinänsä tunnetulla tavalla. Mikäli hake impregnoidaan natriumaluminaatin vesiliuoksella ennen kuidutusta, voidaan jauhettu massa johtaa suoraan peroksidivalkaisuun, ilman välissä olevaa  
 30 massan pesua ja pesuvesien erotusta.

Keksinnön mukaisen menetelmän suurena etuna on, että se sopii kaikille kuitupitoisille kasviraaka-aineille ja erityisesti kaikille puulajeille.

- 5 Keksintöä selostetaan seuraavassa lähemmin esimerkkien avulla ja viitaten oheiseen piirustukseen, joka esittää kytkentäkaaviota keksinnön mukaisen menetelmän toteuttamiseen erityisen hyvin soveltuvasta prosessista, joka kuitenkin on vain yksi monista keksinnön suoritusmuodoista.
- 10 Puuhaketta 11 sekä Na-aluminaatin vesiliuosta syötetään impregnointivaiheeseen 1, josta impregnoitu hake johdetaan putkessa 13 mekaaniseen kuidutukseen eli jauhatukseen 2, joka suoritetaan yhdellä tai useammalla sarjaan kytketyllä kiekkojauhimella.
- 15 Sen jälkeen jauhettu massa impregnointiin käytettyine kemikaaleineen johdetaan putkessa 14 valkaisuvaiheeseen 3, johon lisäksi syötetään peroksidia 29 sekä lisää Na-aluminaatin vesiliuosta 28. Valkaisu suoritetaan korotetussa lämpötilassa ja syöttäen valkaisuvaiheeseen 3 niin paljon Na-aluminaattia 28, että valkaisuolosuhteet ovat voimakkaasi emäksiset. Tämän jälkeen valkaistu massa johdetaan putkessa 20 15 pesuun 4, johon myös johdetaan pesuvettä 32 ja josta poistetaan valkaistua kemihierrettä 18 ja jäteliemi 16 johdetaan haihdutusvaiheeseen 5, jossa sitä ensin väkevöidään höyryllä 30 ja sen jälkeen kuivataan 8 kuumilla savukaasuilla 20, kun väkevöity jäteliemi ensin on johdettu putkessa 17 sumutuskuivausvaiheeseen 8, johon myös johdetaan kuumia savukaasuja kiertopetiuunista 6. Sumutuskuivausvaiheesta 25 putkea 22 pitkin poistuvat kosteat savukaasut suodatetaan vielä pölysuotimessa 9 ennen niiden poistamista 26 prosessista ja pölysuotimeen kertyneet pölyt palauteaan putkea 25 pitkin kiertopetiuunia 6 ja sumutuskuivausvaihetta 8 yhdistävään putkeen 21.

Kiertopetiuunissa 6 sumutuskuivausvaiheesta yhdysputkea 21 pitkin virtaavaa kuivattua jäteliöntä, joka sisältää tuhkan ja pölyn lisäksi orgaanista ainesta, poltetaan ilmalla 19 niin korkeassa lämpötilassa, että jäteliemen lämpösisältö saadaan talteen ilman että siinä kuitenkaan muodostuisi mitään sulaa, vaan uunin pohjalle kertynyt

5 tuhka poistetaan putkessa 31 tuhkan liuotukseen 7, johon myös johdetaan vettä 23. Liuotusvaiheesta Na-aluminaattia sisältävä vesiliuos johdetaan putkessa 24 suodattukseen 10, josta suodatusjäännös 27 poistetaan prosessista ja puhdas liuos johdetaan palautusputkea 28 pitkin valkaisu vaiheeseen 3 ja osaksi myös impregnointivaiheeseen 1, tarvittaessa yhdessä tuoreen Na-aluminaattilisäyksen 12 kanssa.

10

Kiertopetiuunin 6 sijasta voidaan käyttää jotakin muuta tavanomaista uunia, kuten esim. pyöröuunia tai leijupetiuunia. Soodakattilaan verrattuna nämä eivät vaadi läheskään yhtä suuria investointeja ja polton hallitseminen on niissä huomattavasti yksinkertaisempi kuin soodakattilassa.

15

#### Esimerkki

Natriumsulfiitilla impregnoitua puuhaketta, jonka vaaleus ennen valkaisua oli 60,6 vaaleusyksikköä valkaistiin hakkeen kuivapainosta laskettuna 1,5 %lla vetyperoksidia, kun läsnä oli yhtä suuri määrä lipeää ja vertailukokeessa yhtä suuri määrä natriumaluminaattia. Useamman kokeen keskiarvosta voitiin päätellä, että valkaisussa, jossa pH oli säädetty lipeällä oli massan vaaleusaste noussut 68,6 yksikköön eli 8 yksikköä ja natriumaluminaatilla lähes yhtä paljon, 67,2 yksikköön eli 6,6 yksikköä. Valkaisun lämpötila oli molemmissa tapauksissa sama, 65 °C. Lämmön ja kemikaalien talteenotto natriumaluminaattia sisältävästä jäteliemestä on kuitenkin huomattavasti helpompaa ja edullisempaa kuin lipeää sisältävästä jäteliemestä.

20

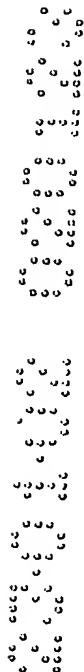
25



**Patenttivaatimukset**

1. Menetelmä mekaanisesti kuidutetun (2) massan (14) valkaisuiseksi (3) peroksidilla (29) alkalisessa miljöössä ja valkaistun massan (15) pesemiseksi (4) sekä kemikaalien ottamiseksi talteen valkaisun jäteliemestä (16) sitä väkevöimällä (5,8),  
5 polttamalla (6) sekä liuottamalla (7) syntynyt tuhka (31) veteen (13), tunnettu siitä, että valkaisun (3) alkalinen miljöö aikaansaadaan lisäämällä natriumaluminaattia (12) valkaistavaan massa (14), joka natriumaluminaatti ainakin osaksi on mainittua veteen liuotettua tuhkaa (28).
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että valkaisun (3) alkalinen miljöö aikaansaadaan osaksi siten, että mekaanisesti kuidutettava hake (11)  
10 impregnoidaan (1) natriumaluminaatin vesiliuoksella (12,28) ja mekaanisen kuidutuksen (2) jälkeen massa (14) johdetaan valkaisuun (3).
3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että mekaanisesti kuidutettavan hakkeen (11) impregnointiin (1) käytetään ainakin osaksi mainittua  
15 veteen liuotettua tuhkaa (28).
4. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että valkaisu (3) suoritetaan lämpötilassa, joka on noin 20-150°C, edullisesti 50-100°C.
5. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että  
20 valkaisun (3) pH säädetään arvoon noin 9,5-12,5, edullisesti 10-12.
6. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että valkaisun (3) väkevöityä (5,8) jäteliöntä (21) poltetaan (6) 500-1100 °C:ssä.
7. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että  
25 valkaisusta (3) saatu jäteliemi (16) väkevöidään (5) ainakin noin 30 ja edullisesti 35-45 %n kuiva-ainepitoisuuteen.

8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että valkaisun (3) väkevöity jäteliemi (17) kuivataan sen poltosta (6) tulevilla kuumilla savukaasuilla (20).



(57) Tiivistelmä

L 3

/

Tämä keksintö kohdistuu menetelmään mekaanisesti kuidutetun massan (14) valkaisemiseksi (3) peroksidilla emäksisessä miljöössä ja valkaistun massan (15) pesemiseksi (4) sekä kemikaalien ottamiseen talteen valkaisun jäteliemestä (15) sitä väkevöimällä (5), kuivaamalla (8), polttamalla (6) sekä liuottamalla syntynyt tuhka (31) veteen.

Keksinnön mukaan valkaisun alkalinen miljöö aikaansaadaan lisäämällä natriumaluminaattia (12) valkaistavaan massa (14), joka natriumaluminaattilisäys ainakin osaksi on mainittua veteen liuotettua tuhkaa (28).

(57) Sammandrag

L 4

/

Uppfinningen avser ett förfarande för peroxidblekning (3) av en mekaniskt defibrerad massa (14) i alkalisk miljö och tvättning (4) av den blekta massan (15) samt återvinning av kemikalier från blekningsavluten (15) genom koncentrerings (5), torkning (8) och förbränning (6) därav och genom att upplösa erhållen aska (31) i vatten.

Enligt uppfinningen åstadkommes den alkaliska miljön genom att tillsätta natriumaluminat (12) i massa (14), som skall blekas, vilken natriumaluminattillsats åtminstone delvis utgörs av nämnda lösta aska (28).

